

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-83726

(P2004-83726A)

(43) 公開日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08G 85/00

C07D 323/00

F 1

C08G 85/00

C07D 323/00

テーマコード (参考)

4C022

4J031

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2002-246099 (P2002-246099)

(22) 出願日 平成14年8月27日 (2002. 8. 27)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 浅川 真澄

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 秋山 めぐみ

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 清水 敏美

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

Fターム (参考) 4C022 NA04

4J031 AA41 AB04 AC05 AC07 AD01

BA12 BA29 CC05 CD09 CD10

CD12 CD18 CD22 CD25

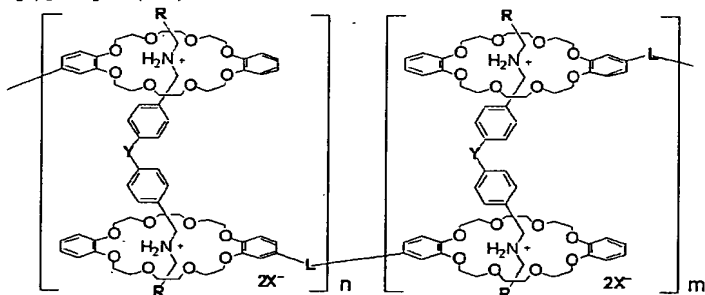
(54) 【発明の名称】 ロタキサン複合体及びその製造方法。

(57) 【要約】

【課題】 新規なロタキサン複合体及びその製造方法の提供

【解決手段】 一般式 (I) で表されることを特徴とするロタキサン複合体。

【化1】 (I)



(式中、Rは、炭化水素基を表し、Yは、2価の有機基を表し、Lは、2価の有機基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。

ただし、前記Rは、ジベンゾ-2,4-クラウン-8-エーテルの内径より大きい構造をしており、クラウンエーテルから抜けることを阻止することができる大きさの構造である。

m、nは任意の数を表す。

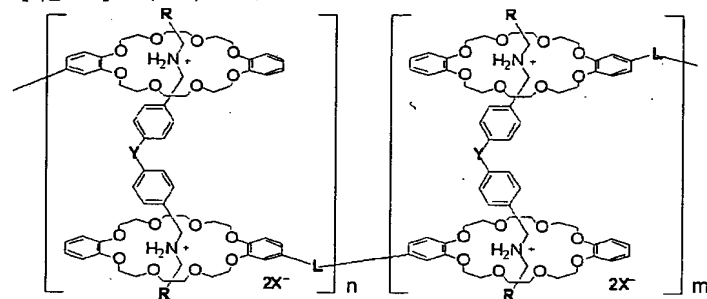
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式 (I) で表されることを特徴とするロタキサン複合体。

## 【化 1】 (I)



10

(式中、R は、炭化水素基を表し、Y は、2 価の有機基を表し、L は、2 価の有機基を表し、X は任意の陰イオン原子を表す。

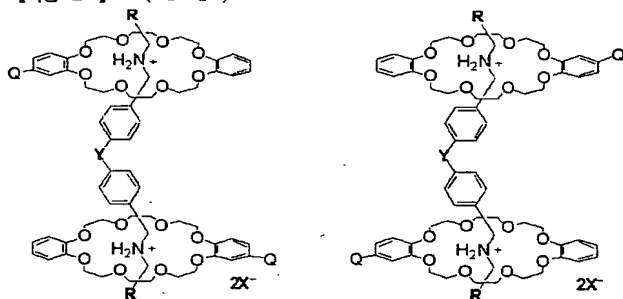
ただし、前記 R は、ジベンゾ-2,4-クラウン-8-エーテルの内径より大きい構造をしており、クラウンエーテルから抜けることを阻止することができる大きさの構造である。m、n は任意の数を表す。)

## 【請求項 2】

下記一般式 (II) で示される 2 種類のロタキサン化合物を反応させて前記ロタキサン複合体を得ることを特徴とする請求項 1 記載のロタキサン複合体の製造方法。

20

## 【化 2】 (II)



30

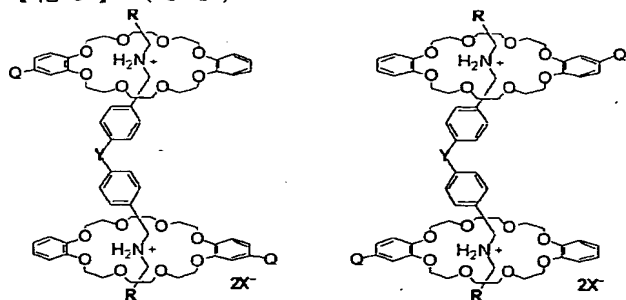
(式中、R は、炭化水素基を表し、Y は、2 価の有機基を表し、Q は、反応性の置換基を表し、X は、任意の陰イオン原子を表す。

ただし、R は、ジベンゾ-2,4-クラウン-8-エーテルの内径より大きな構造をしており、クラウンエーテルから抜けることを阻止することが出来る構造である。)

## 【請求項 3】

下記一般式 (II) で示される 2 種類のロタキサン化合物を、下記一般式 (III) で表される二官能性試薬と反応させて、前記ポリロタキサンを得ることを特徴とする請求項 1 記載のロタキサン複合体の製造方法。

## 【化 3】 (III)



40

(式中、R は、炭化水素基を表し、Y は、2 価の有機基を表し、Q は、反応性の置換基を

50

表し、Xは、任意の陰イオン原子を表す。

ただし、Rは、ジベンゾー２４－クラウン－８－エーテルの内径より大きな構造をしており、クラウンエーテルから抜けることを阻止することが出来る構造である。）

【化４】（ⅠⅠⅠ）



（式中、Pは、反応性の置換基を表す。ただし、Pは、前記Qと反応が行われ、カルボニル基、アミド基、アルコキシ基、カルボキシ基、スルフィド基、ウレア基などを生成する基であり、水酸基、アミノ基、ハロゲン基、イソシアナート基、カルボキシル基、ホルミル基、チオール基、ビニル基である。また、式中Aは、置換基を表し、アルキレン基、エーテル基、ジアルキレンエーテル基、チオエーテル基、ジアルキレンエーテル基、フェニレン基、アミノビフェニレン基、ジフェニレンエーテル基、ジフェニレンスルフィド基である。Aは必ずしも必要ではなく、Pが直接結合していてもよい。Aは、Qと反応しない基である。）

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明が属する技術分野】

本発明は、ロタキサン複合体及びその製造方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

近年、多数の環状化合物の環状部分に特定の直鎖状化合物が貫通した構造であるロタキサンが注目されている。

この化合物は、環状化合物の空洞部分を貫通した直鎖状化合物を親水性及び疎水性の状態とし、両末端を嵩高の置換基により修飾することにより、直鎖状化合物に沿って、環状化合物を移動させることができる構造となっている。環状化合物を移動させることにより、この化合物に分子ピストン機能ないしセンサー機能を発現させることができる。

本発明者らは、このような作用に注目して、この新規なロタキサン構造体に関する発明をした（特願平１１－１７６９５２「ロータキサン構造を主鎖に含む化合物及びその中間体、並びにその製造方法」浅川真澄、エイデン・マーフィー、デイビッド・エイ・レイ、清水敏美、及び特願２００１－３３７３７７「ポリ〔３〕ロタキサン製造用モノマー及びその製造方法」浅川真澄、秋山めぐみ、平本真由美、清水敏美等）。

この新規な構造体において、環状化合物をできるだけ数多く組み込むようにすることができれば、従来のロタキサンと比較して、数多くの環状化合物を存在させることができることになり、より周囲の状況やその変化を明確に把握することができると考えられる。環状化合物を数多く存在させるためには、ロタキサン化合物をできるだけ多くつなぎ合わせた複合体、あるいは連続化して得られる複合体が有効であると考えられる。このような構造体を得られれば、環状化合物が特定の範囲内を移動することができるので、規則的に配列された構造体では、環状分子の環とその環状部分を貫通する軸となる構造体、わかりやすくその構造を表現すれば、そろばんのたまのような構造体を、合成することができることになり、前記分子ピストン機能及びセンサー機能を、より一層有効に発揮するものと考えられる。

一般に、従来から知られている複合体は、構造単位であるモノマーが単純な構造をしているために、オリゴマー、テロマー或いはポリマー化することは通常的手段が採用されてきた。これらの手段により複合化される主鎖構造は、モノマーの種類と反応様式によって相違する。たとえば、二重結合或いは三重結合を有するモノマーではラジカル反応が用いられ、又単結合を有し、その末端に反応性の基を有する構造のモノマーでは縮重合反応により、複合化することが行われてきた。

しかしながら、ロタキサンは従来から知られている前記のモノマーと比較して、構造が複雑であり、単純に従来の複合化手段を用いることができるというものではないと考えられる。ロタキサンを構成する環状部分は、嵩の大きな空間配置を有する化合物であり、この

10

20

30

40

50

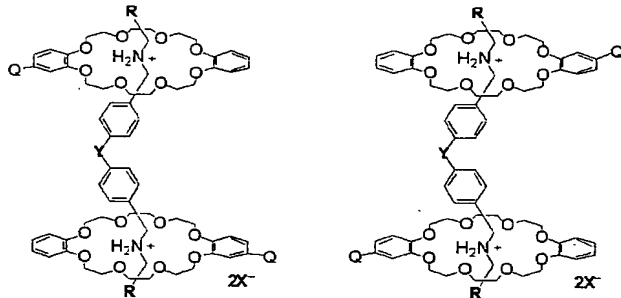
【 0 0 0 3 】

本発明の課題は、新規なロタキサン複合体及びその製造方法を提供することである。

【 0 0 0 4 】

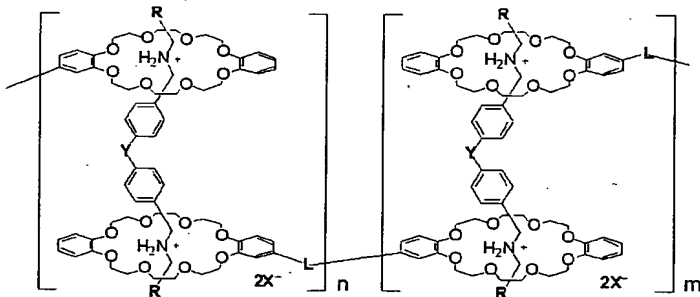
本発明者らは、ロタキサン複合体或いは高分子体を開発するために、鋭意研究を重ねた結果、一般式

10



20

【化 6】 (I)



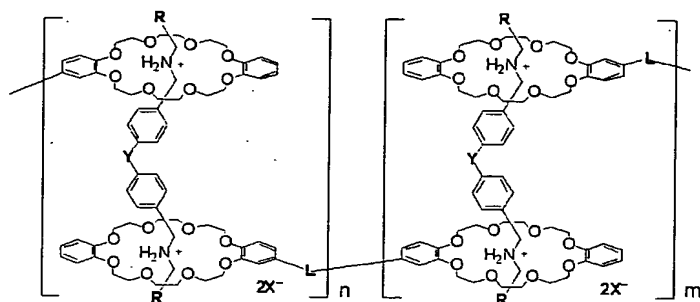
30

40

【 0 0 0 5 】

(1) 下記一般式 (I)

【化 7】 (I)



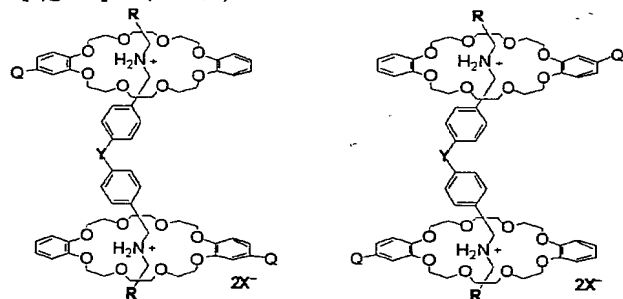
(式中、Rは、炭化水素基を表し、Yは、置換基を表し、Lは、置換基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。ただし、前記Rは、ジベンゾー24-クラウン-8-エーテルの内径より大きい構造をしており、クラウンエーテルから抜けることを阻止することができる大きさの構造である。この複合体は2種類の異性体混合物からなり、m、nは任意の数を表す。)

10

で表されることを特徴とするロタキサン複合体。

(2) 下記一般式(II)で示されるロタキサン化合物を反応させることを特徴とする、前記一般式(I)で示されるロタキサン複合体の製造方法。

【化8】(II)



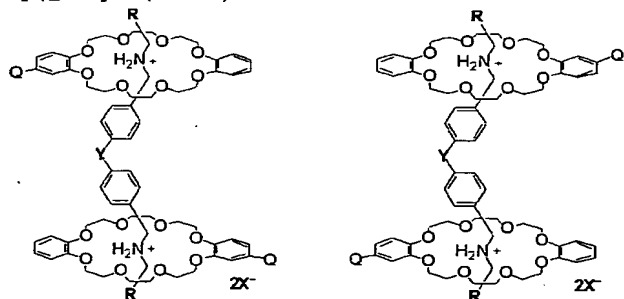
20

(式中、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Yは、置換基を表し、Qは、反応性の置換基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。ただし、Rは、ジベンゾー24-クラウン-8-エーテルの内径より大きな構造をしており、クラウンエーテルから抜けることを阻止することが出来る構造である。)

30

(3) 下記一般式(II)で示される2種類のロタキサン化合物を、下記一般式(III)で表される二官能性試薬と反応させる事を特徴とする前記一般式(I)で示されるロタキサン複合体の製造方法。

【化9】(II)



40

(式中、Rは、炭化水素基を表し、Yは、2価の有機基を表し、Qは、反応性の置換基を表し、Xは、任意の陰イオン原子を表す。

ただし、Rは、ジベンゾー24-クラウン-8-エーテルの内径より大きな構造をしており、クラウンエーテルから抜けることを阻止することが出来る構造である。)

【化10】(III)



(式中、Pは、反応性の置換基を表す。ただし、Pは、前記Qと反応が行われ、カルボニル基、アミド基、アルコキシ基、カルボキシ基、スルフィド基、ウレア基などを生成する基であり、水酸基、アミノ基、ハロゲン基、イソシアナート基、カルボキシル基、ホルミル基、チオール基、ビニル基である。また、式中Aは、置換基を表し、アルキレン基、エーテル基、ジアルキレンエーテル基、チオエーテル基、ジアルキレンチオエーテル基、フェニレン基、アミノビフェニレン基、ジフェニレンチオエーテル基、ジフェニレンスルフィド基である。Aは必ずしも必要ではなく、Pが直接結合していてもよい。Aは、Qと反応しない基である。)

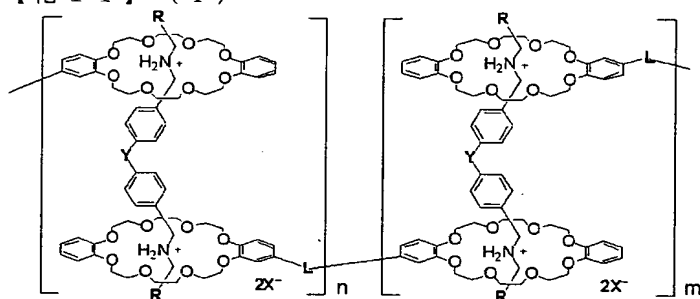
10

【0006】

【発明実施の形態】

本発明で得られるロタキサン複合体は、下記一般式(I)で表される化学構造を有するものである。

【化11】(I)



20

前記式中、Rは、炭化水素基である。

炭化水素基は、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表す。

脂肪族炭化水素としては、炭素数4から20のアルキル基であり、直鎖状であっても、分岐状であっても差し支えない。アルキル基の一部又は全部の水素原子は、ハロゲン原子などで置換されていても差し支えない。ハロゲン原子は、塩素、フッ素、ヨウ素、臭素から選ばれる原子である。この脂肪族炭化水素基は、ジベンゾ-24-クラウン-8-エーテルの内径より大きい構造の置換基であることが必要である。

30

芳香族炭化水素としては、単環式炭化水素、多環式芳香族炭化水素、縮合芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を挙げることができる。前記脂肪族炭化水素基の場合と同じく、ジベンゾ-24-クラウン-8-エーテルの内径より大きい構造の置換基であることが必要である。芳香族炭化水素としては、アルキル基により置換されているもの又は置換されていないものであってもよい。具体的には、フェニル基、フェノール基、4-tert-ブチルベンジル基、3,5-ジメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、アントラセン基の他、アルキル基により置換されているフェニル基、ジアルキル基置換されているフェニル基、トリフェニルメチル基、トリフェニルエチル基、トリフェニルプロピル基、トリフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルメチル基、ジフェニルエチル基、ジフェニルプロピル基、ジフェニルブチル基、ナフタレン基、アントラセン基及びこれらの基がアルキル基、またはジアルキル基により置換されていても差し支えない。

40

脂環式炭化水素としては、これらの基も、前記脂肪族炭化水素の場合と同じく、クラウンエーテルの部分が外れてしまうことを防止する役割を果たすものであり、一部の水素がアルキル基により置換されているものでも差し支えない。脂環式炭化水素もジベンゾ-24-クラウン-8-エーテルの内径より大きい構造の置換基であることが必要である。具体的には、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基であり、これらの基は、アルキル基により置換されていてもよい。

Lは、二種類のロタキサンを結合させる基(ロタキサン化合物の反応性の基Qが、他のロ

50

タキサン化合物のQと結合して形成される、または、後で述べる二官能試薬P-A-Pを介して、他のロタキサン化合物のQと結合して形成される)であり、2価の有機基を表し、二つの芳香族環の結合基の役割を果たしており、化学的には安定な基である。置換基Aとしては、具体的には、アルキレン基、エーテル基、ジアルキレンエーテル基、チオエーテル基、ジアルキレンチオエーテル基、フェニレン基、アミノビフェニレン基、ジフェニレンエーテル基、ジフェニレンスルフィド基である。これらの基の間には、エステル基、アミド基、ウレア基、NR基(Rは、アルキル基又はフェニル基を表す。)を含んでいてもよい。Lは、原料物質である2種類の一般式(I I)で表されるロタキサン化合物の置換基Qを反応させることにより形成されるものである。この反応では、前記反応性の置換基(Q)同士を反応させる場合と二官能性試薬(P-A-P:Pは反応性の置換基、Aは結合基である。)を介して2つのロタキサン化合物のQを反応させる場合がある。アルキレン基、エーテル基、ジアルキレンエーテル基、チオエーテル基、ジアルキレンチオエーテル基、フェニレン基、アミノビフェニレン基、ジフェニレンエーテル基、ジフェニレンスルフィド基が存在し(前記Aの部分に相当)、その両端にエステル基、アミド基、エーテル基、ウレア基、スルフィド基、ジスルフィド基などが両端に存在する(Qと前記Pが反応して生成したものである。)場合、及びエステル基、エーテル基、ジスルフィド基、アルキル基、ビニル基により結合されている場合(QとQが反応して生成される基)がある。

10

Xは、陰イオンを表し、過塩素酸ナトリウム、ヘキサフルオロリン酸アンモニウム、又はトリフルオロ酢酸などの一部から構成される任意の陰イオン原子を表す。

20

非極性有機溶媒に対して、ロタキサン化合物を溶解させるようにするためのものであり、具体的には、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオンなどの基を挙げることができる。

n, mは、2種類のロタキサンが反応することにより形成される複合体により定まる値である。つまり2種類のロタキサンが反応する結果により定まる値である。たとえば、n, m=1という場合には、1種類のロタキサン1分子と1種類のロタキサン1分子が反応して生成していることを表す。

#### 【0007】

このポリロタキサンの全体の構造は、環状分子と棒状分子がそろばんの珠(環状分子に相当)と軸(棒状分子に相当)のような形状の立体構造をしており、この化合物の組み合わせは、共有結合を介することなく、機械的につながったものであり、高分子エラストマーとして有用な化合物である。この化合物の組み合わせ自体は、共有結合を介することなく、反応により結合した基により結合されており、環状部分が多数存在するものである。環状部分は、周囲の特定の条件が変化すると、それに応じて変化するので、その応答には変化が生ずることとなる。機能性分子としての働きを有するものである。低温エラストマーや高弾性ゴム材料などとして、有機系高分子材料として用いることができる。

30

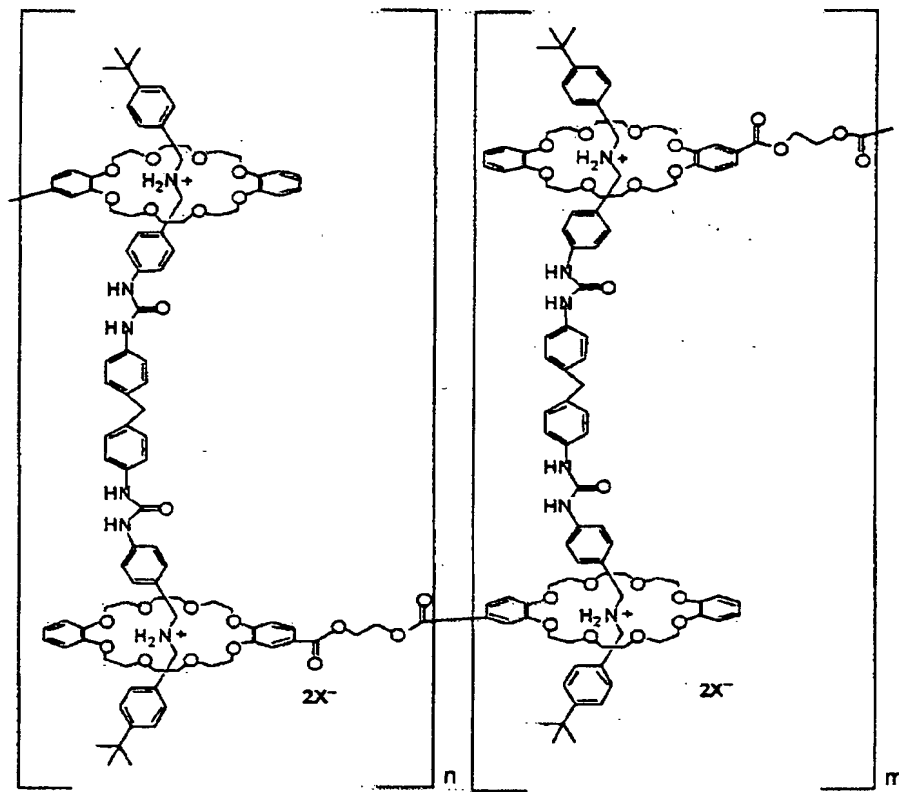
#### 【0008】

前記一般式(I)の化合物としては、以下のような構造式の化合物を挙げることができる。

さらに、具体的に、一般式(I)で表される化合物について説明する。

40

#### 【化12】

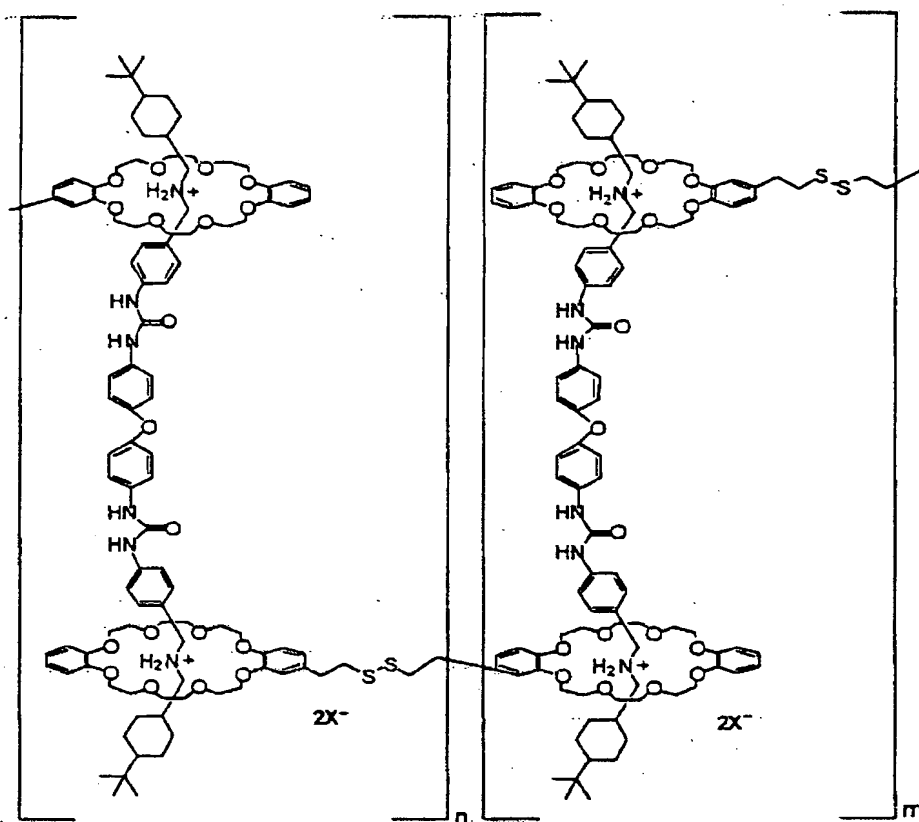


10

20

【化 1 3】

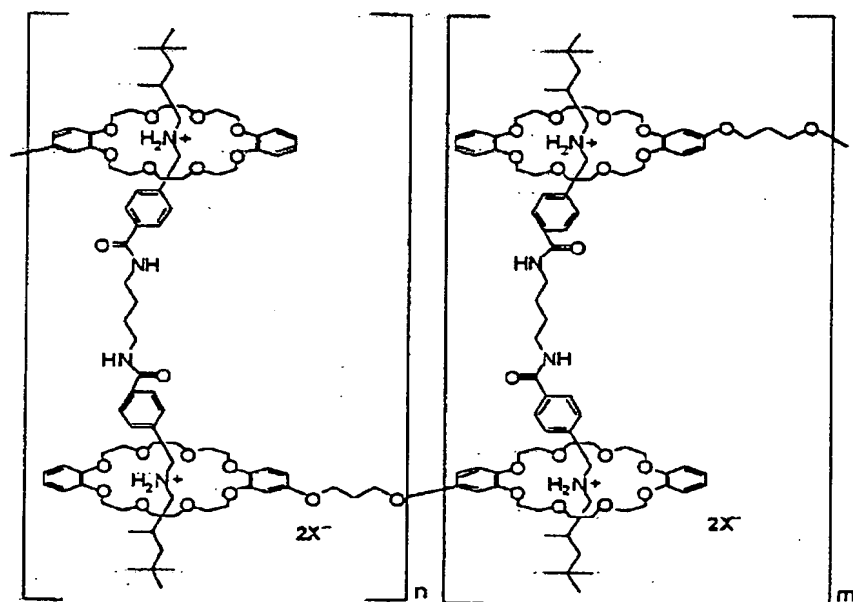




10

20

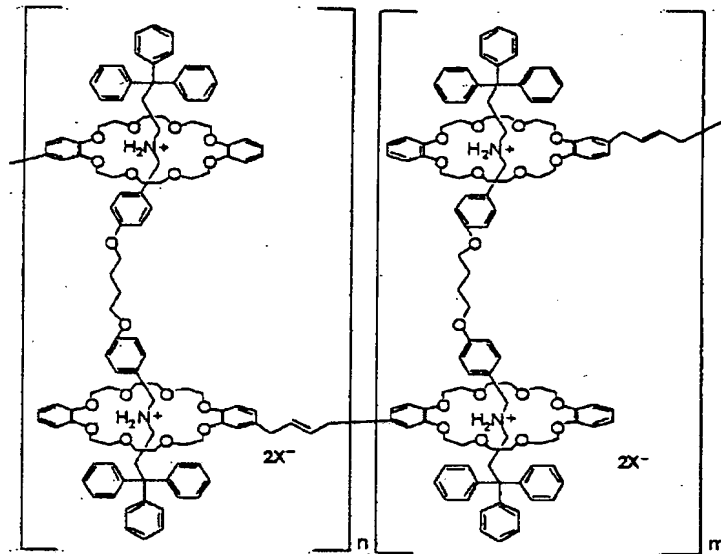
【化 1 4】



30

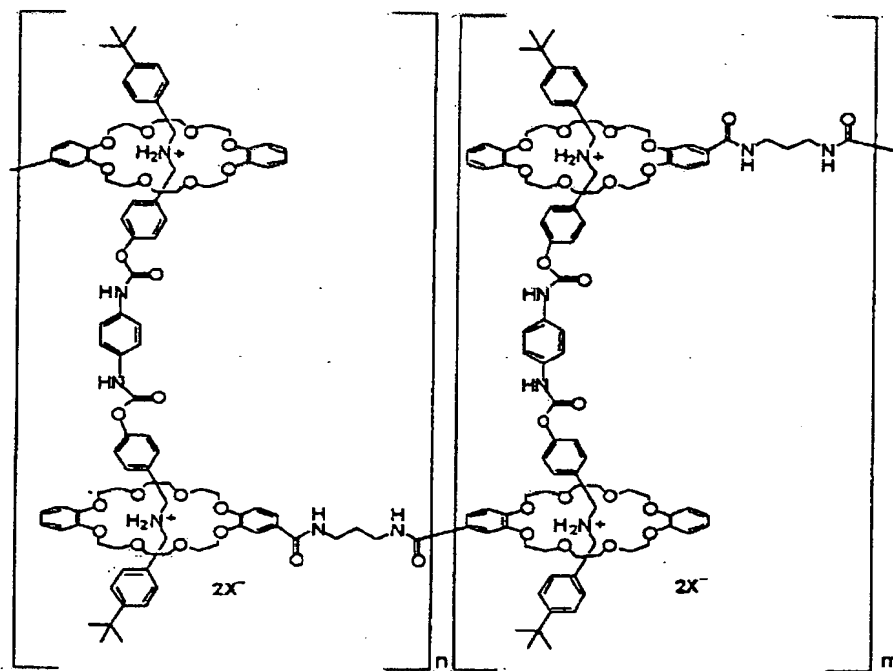
40

【化 1 5】



10

【化 16】



20

30

40

【0009】

前記ロタキサン複合体の製造方法は、以下の工程により製造される。

(1) ジベンゾ-2,4-クラウン-8-エーテル誘導体（下記一般式 (IV)）及び2級アンモニウム塩誘導体（下記一般式 (V)）を反応させて、ロタキサン（下記一般式 (VI)）を製造する。

(2) ロタキサン（下記一般式 (VI)）を反応させて、ロタキサン化合物（一般式 (II)）を製造する。

(3) ロタキサン化合物（一般式 (II)）を反応させて、目的とするロタキサン複合体（一般式 (I)）を製造する。

さらに、(1) から (3) の工程を詳細に以下に説明する。

50

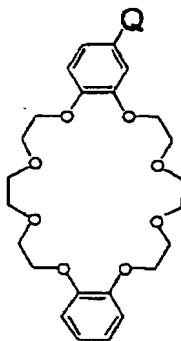
## 【0010】

(1) ジベンゾー24-クラウン-8-エーテル誘導体(下記一般式(IV))及び2級アンモニウム塩誘導体(下記一般式(V))を反応させて、ロタキサン(下記一般式(VI))を製造する工程について

反応出発物質のジベンゾー24-クラウン-8-エーテル誘導体(下記一般式(IV))は公知物質である。この物質は、ベンゼン-1,2-ジオールから合成された1,2-フェニレンビス(オキシエチレンオキシエチレンオキシエチレン)ジトシレートと置換基Qを持つ3,4-ジヒドロキシベンゼン誘導体を炭酸セシウム存在下、高温で反応させることによって得られる。(David J. Williams, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 37, 1294-1297 (1998))

10

## 【化17】(IV)



20

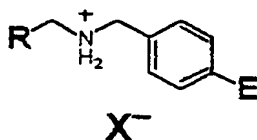
式中、Qは、反応性の置換基を表す。

Qは、OH基、COOH基、NH<sub>2</sub>基、CHO基、SH基、エステル基、ビニル基、ハロゲン原子などの反応性の基が直接芳香族化合物の水素原子と置換されているか、又は末端が前記の反応性の基により置換されているアルキル基を表す。

もう一方の原料物質は、2級アンモニウム塩誘導体(下記一般式(V))であり、公知物質である。この物質は、アルデヒドとアミンの脱水縮合反応とそれに続く還元によって得られた2級アミンに酸を添加することによって得られる。(David J. Williams, et al., Chem. Eur. J., 6, 2274-2287 (2002))

30

## 【化18】(V)



式中、Rは、炭化水素基を表し、Eは、反応性の置換基を表す。

Rは、前記一般式(I)で表される化学構造の置換基Rと同じである。炭化水素基は、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表す。Rは、ジベンゾー24-クラウン-8-エーテルの内径より大きい構造であり、クラウンエーテルが抜けることを阻止することができる構造である。Eは、OH基、COOH基、NH<sub>2</sub>基、CHO基、SH基、ビニル基、ハロゲン原子などの反応性の基が直接芳香族化合物の水素原子と置換されているか、又は末端が前記の反応性の基により置換されているアルキル基を表す。

40

この反応性の基は、次の工程で他の反応性の基Eと、又は二官能性試薬((P-A-P: Pは反応性の置換基、Aは結合基である。結合基としては、具体的には、アルキレン基、エーテル基、ジアルキレンエーテル基、チオエーテル基、ジアルキレンエーテル基、フェニレン基、アミノビフェニレン基、ジフェニレンエーテル基、ジフェニレンスルフィド基

50

などである。これらの基の間には、エステル基、アミド基、ウレア基、NR基（Rは、アルキル基またはフェニル基をあらわす。）を含んでいてもよい。また、このAを介することなく、直接以下のPが結合していてもよい。Pは前記置換基Eと反応が行われ、カルボニル基、アミド基、アルコキシ基、カルボキシ基、スルフィド基、ウレア基などを生成するような構造であり、水酸基、アミノ基、ハロゲン基、イソシアナート基、カルボキシル基、ホルミル基、ビニル基、チオール基、が挙げられる。）と反応する基である。

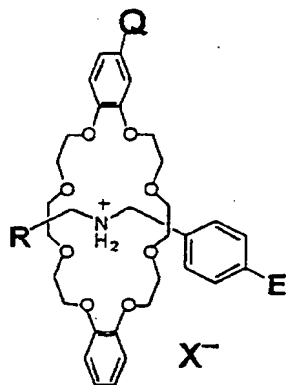
反応性の基であるEとE、又は、Eと二官能性試薬（P-A-P）が反応した結果、一般式（I I）で示されるロタキサン化合物の基Yを形成する。

アルキレン基、エーテル基、ジアルキレンエーテル基、チオエーテル基、ジアルキレンチオエーテル基、フェニレン基、アミノビフェニレン基、ジフェニレンエーテル基、ジフェニレンスルフィド基が存在し（前記Aの部分に相当）、その両端にエステル基、アミド基、エーテル基、ウレア基、スルフィド基、ジスルフィド基などが両端に存在する（Qと前記Pが反応して生成したものである。）場合、及びエステル基、エーテル基、ジスルフィド基、アルキル基、ビニル基により結合されている場合（QとQが反応して生成される基）がある。

Xは、任意の陰イオン原子を表す。前記EはRの隣に置換した2級アンモニウムよりも酸性度が低く、ロタキサン形成の際クラウンエーテルと2級アンモニウム塩間の相互作用を妨げない置換基であることが必要である。

前記一般式（I I I）で示されるジベンゾ-24-クラウン-8-エーテル誘導体と前記一般式（I V）で示される2級アンモニウム塩誘導体を、非極性溶媒中反応温度10～60℃で反応させてロタキサン（下記一般式（V））を得ることができる。具体的な溶剤としては、ジクロロメタン、クロロホルムを用いる。

【化19】（V I）



式中、Qは、前記反応性の置換基を表し、Rは、前記炭化水素基を表し、Eは、前記反応性の置換基を表し、

Xは、前記任意の陰イオン原子を表す。

ただし、Rは、ジベンゾ-24-クラウン-8-エーテルの内径より大きな構造をしており、クラウンエーテルから抜けることを阻止することができる構造であり、EはRの隣に置換した2級アンモニウムよりも酸性度の低い置換基である。

【0011】

（2）ロタキサン（前記一般式（V I））を反応させて、ロタキサン化合物（下記一般式（I I））を製造する工程について

前記ロタキサン（前記一般式（V I））を反応させて、下記ロタキサン化合物（一般式（I I））を製造するものである。

ロタキサン化合物（一般式（I I））を製造する際には、反応性の基Eが反応することにより、ロタキサン化合物を結合する。

前記のように、Eは、OH基、COOH基、NH<sub>2</sub>基、CHO基、SH基、ビニル基、ハ

ロゲン原子などの反応性の基が直接芳香族化合物の水素原子と置換されているか、又は末端に前記の反応性の基により置換されているアルキル基を表す。

この反応性の基は、他のロタキサン化合物の反応性の基Eと、又は二つのロタキサンのEと二官能性試薬（ $P-A-P$ ：Pは反応性の置換基、Aは置換基である。置換基としては、具体的には、アルキレン基、エーテル基、ジアルキレンエーテル基、チオエーテル基、ジアルキレンエーテル基、フェニレン基、アミノビフェニレン基、ジフェニレンエーテル基、ジフェニレンスルフィド基などである。これらの基の間には、エステル基、アミド基、ウレア基、NR基（Rは、アルキル基またはフェニル基をあらわす。）を含んでいてもよい。また、このAを介することなく、直接以下のPが結合していてもよい。Pは前記置換基Eと反応が行われ、カルボニル基、アミド基、アルコキシ基、カルボキシ基、スルフィド基、ウレア基などを生成するような構造であり、水酸基、アミノ基、ハロゲン基、イソシアナート基、カルボキシル基、ホルミル基、ビニル基、チオール基、が挙げられる。）と反応させる。

10

反応性の基であるEとEまたは、Eと $P-A-P$ が反応した結果、一般式（I I）で示されるロタキサン化合物の基Yを形成する

反応は、溶剤存在下、反応温度 $10 \sim 60^\circ\text{C}$ で行い、生成物の分離はカラムクロマトグラフィーで行う。得られた生成物の確認はNMR及びマススペクトルで行う。溶剤には非極性溶媒を用い、具体的にはジクロロメタン、クロロホルムが挙げられるがこれらによって何ら限定されるものではない。

#### 【0012】

20

（3）前記ロタキサン化合物（一般式（I I））を反応させて、目的とするロタキサン複合体（一般式（I））を製造する工程について

この反応には、以下の2つの方法がある。

（イ）ロタキサン化合物（一般式 I I）同士を反応させる。

（ロ）ロタキサン化合物（一般式 I I）と下記一般式（V I）で示される二官能性反応試薬とを反応させる。

#### 【0013】

（イ）ロタキサン化合物（一般式 I I）同士を反応させる方法について

下記2分子のロタキサン化合物（一般式 I I）を直接反応させてロタキサン複合体（一般式 I）を製造する。

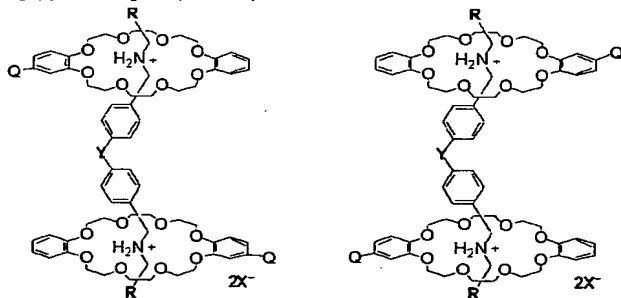
30

反応は、溶剤の存在下に、反応温度 $20$ から $80^\circ\text{C}$ 程度で反応させる。溶剤には、ジクロロメタン、クロロホルム、アセトニトリルが挙げられるが、これらによって何ら限定されるものではない。

この反応により反応性の置換基Q同士が直接反応させることにより、機械的につながったロタキサン複合体を得ることが出来る。

得られた生成物の確認はNMR及びマススペクトルで行う。

#### 【化20】（I I）

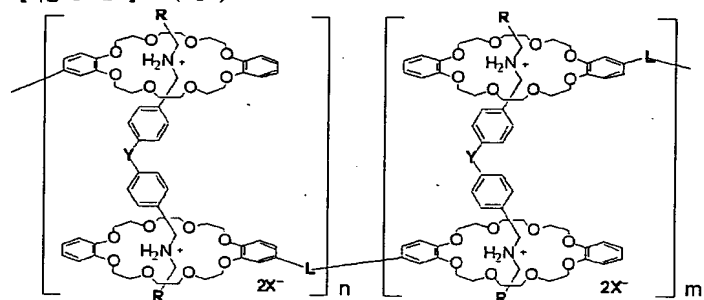


40

（式中、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Yは、置換基を表し、Qは、反応性の置換基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。ただし、Rは、ジベンゾー24-クラウン-8-エーテルの内径より大きな構造をしており、クラウンエーテルから抜けることを阻止することが出来る構造である。）

50

## 【化21】(I)



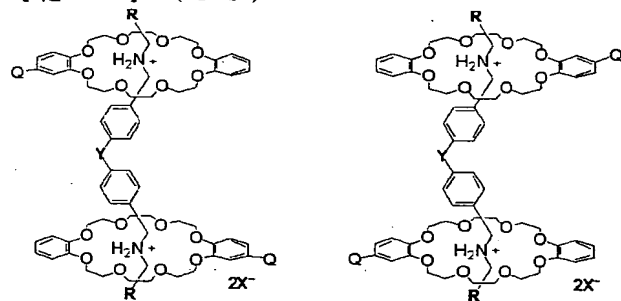
(式中、Rは、炭化水素基を表し、Yは、置換基を表し、Lは、置換基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。ただし、前記Rは、ジベンゾー24-クラウン-8-エーテルの内径より大きい構造をしており、クラウンエーテルから抜けることを阻止することができる大きさの構造である。この複合体は2種類の異性体混合物からなり、m、nは任意の数を表す。)

## 【0014】

(ロ) ロタキサン化合物(一般式II)と下記一般式(III)で示される二官能性反応試薬を反応させる方法について

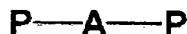
下記一般式(II)で示されるロタキサン化合物の置換基Qを、下記一般式(VI)で示される二官能性反応試薬を用いて反応させ、下記一般式(I)で示されるロタキサン複合体を得ることが出来る。

## 【化22】(II)



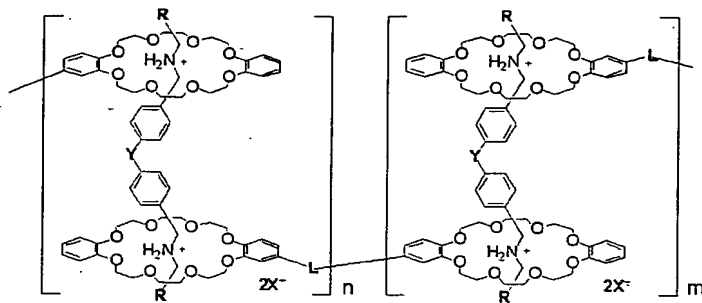
(式中、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Yは、置換基を表し、Qは、反応性の置換基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。ただし、Rは、ジベンゾー24-クラウン-8-エーテルの内径より大きな構造をしており、クラウンエーテルから抜けることを阻止することが出来る構造である。)

## 【化23】(III)



(式中Pは反応性の置換基を表す。ただし、Pは前記Qと反応が行われ、カルボニル基、アミド基、アルコキシ基、カルボキシ基、スルフィド基、ウレア基などを生成する基であり、水酸基、アミノ基、ハロゲン基、イソシアナート基、カルボキシル基、ホルミル基、チオール基、ビニル基である。また、式中Aは、置換基を表し、アルキレン基、エーテル基、ジアルキレンエーテル基、チオエーテル基、ジアルキレンエーテル基、フェニレン基、アミノビフェニレン基、ジフェニレンエーテル基、ジフェニレンスルフィド基である。これらの基の間には、エステル基、アミド基、ウレア基、NR基(Rは、アルキル基またはフェニル基をあらわす。)を含んでいてもよい。また、このAを介することなく、直接以下のPが結合していてもよい。Aは、上記Qと反応が行われないような構造である。)

## 【化24】(I)



(式中、Rは、炭化水素基を表し、Yは、置換基を表し、Lは、置換基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。ただし、前記Rは、ジベンゾー24-クラウン-8-エーテルの内径より大きい構造をしており、クラウンエーテルから抜けることを阻止することができる大きさの構造である。この複合体は2種類の異性体混合物からなり、m、nは任意の数を表す。)

反応は、溶剤の存在下に、反応温度20から80℃程度、または、無溶剤下、減圧条件で行われる。

溶剤には、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトニトリル、トルエン、テトラヒドロフランが挙げられるが、これらによって何ら限定されるものではない。

この反応により反応性の置換基Qが二官能性反応試薬を介して反応することにより、機械的につながったロタキサン複合体を得ることが出来る。

得られた生成物の確認はNMR及びマススペクトルで行う。

#### 【0015】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によって何ら限定されるものではない。

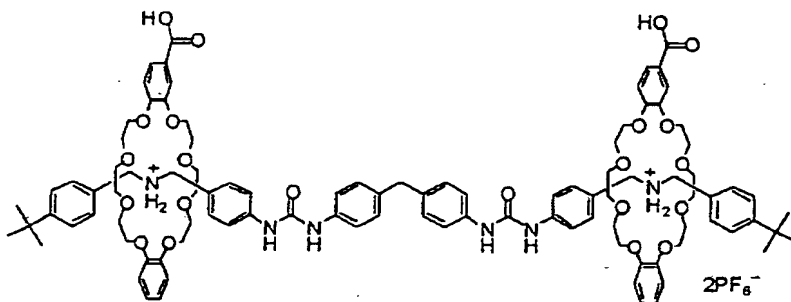
#### 【0016】

##### 実施例1

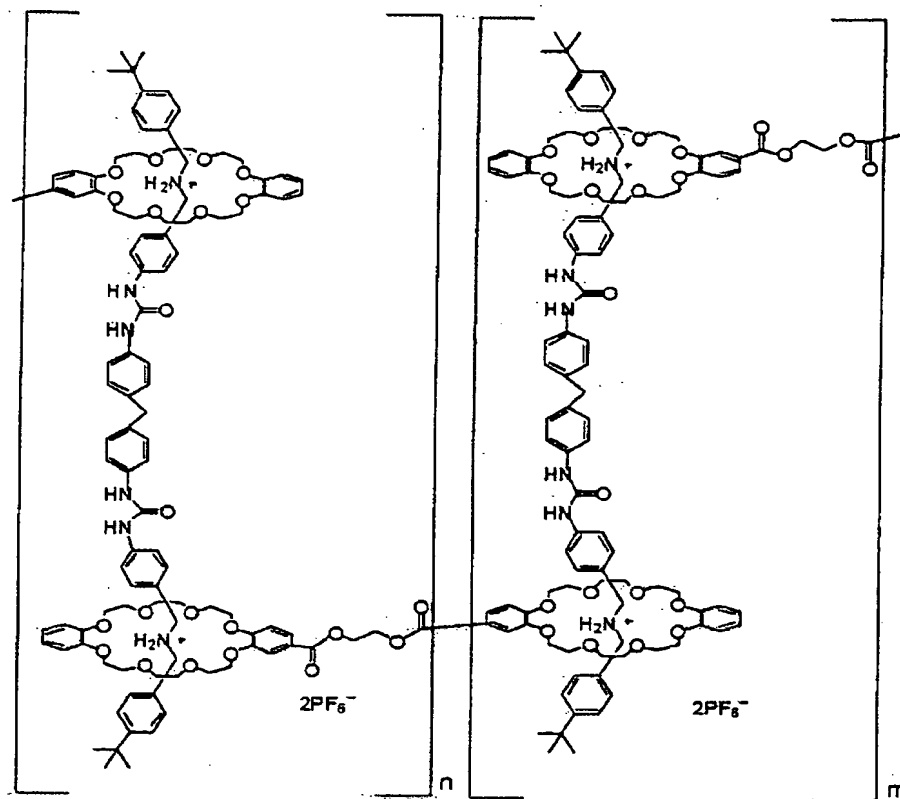
トリフェニルホスフィンオキシド2.40mg(0.0086ミリモル)を14μlのジクロロメタンに溶解させた溶液に、オキサリクロライド0.759μl(0.0087ミリモル)とジクロロメタン7.3μlの混合液を滴下した。ガスの発生終了後、ロタキサン化合物(構造式VII)6.00mg(0.0029ミリモル)を200μlのジクロロメタンに溶解した液を加えた。さらにエチレングリコール0.163μl(0.0029ミリモル)とピリジン1.41μl(0.017ミリモル)を加え、40℃で4時間反応させた。反応液にジクロロメタンを加え、水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。

その結果下記構造式(VIII)で示されるロタキサン複合体を得た。

#### 【化25】(VII)



#### 【化26】(VIII)



10

20

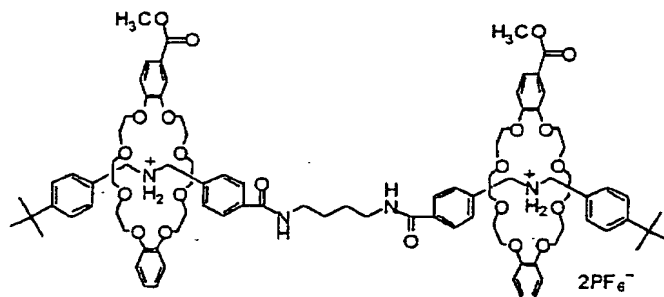
## 【0017】

## 実施例 2

ロタキサン化合物（構造式 I X）50.0 mg（0.024 ミリモル）、エチレングリコール 3.1  $\mu\text{l}$ （0.056 ミリモル）、酢酸カルシウム・1水和物（触媒量）、三酸化アンチモン（触媒量）を反応フラスコに入れ、100℃で3時間反応させた。その後3トールに減圧し、更に3時間反応させることにより下記構造式（X）で示されるロタキサン複合体を得た。

30

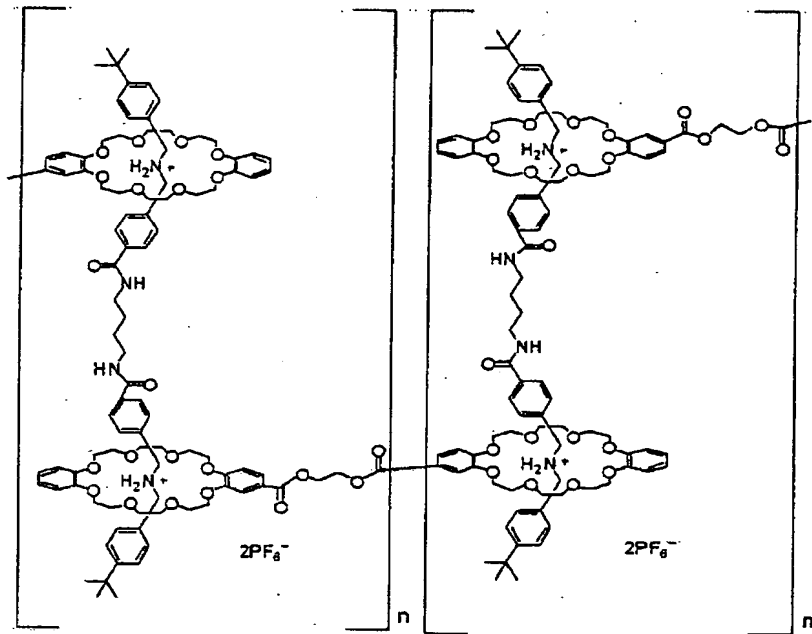
## 【化27】（IX）



40

## 【化28】（X）





10

20

【0018】

【発明の効果】

本発明により得られる新規なロタキサン複合体は、低温エラストマーや高弾性ゴム材料などとして、有機系高分子材料分野において用いることができる。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-083726

(43)Date of publication of application : 18.03.2004

(51)Int.Cl. C08G 85/00

C07D323/00

(21)Application number : 2002-246099

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED  
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 27.08.2002

(72)Inventor : ASAKAWA MASUMI  
AKIYAMA MEGUMI  
SHIMIZU TOSHIMI

## (54) ROTAXANE COMPLEX AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new rotaxane complex;  
and to provide a method for producing the complex.

SOLUTION: The rotaxane complex is represented by the general  
formula (wherein, R is a hydrocarbon group; Y is a divalent organic  
group; L is a divalent organic group; X is an arbitrary anion atom;  
with the proviso that R has a structure having an inner diameter  
larger than that of dibenzo-24-crown-8-ether, and capable of  
preventing the molecule from escaping from a crown ether; and m  
and n are each an arbitrary number).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3680133

[Date of registration] 27.05.2005

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

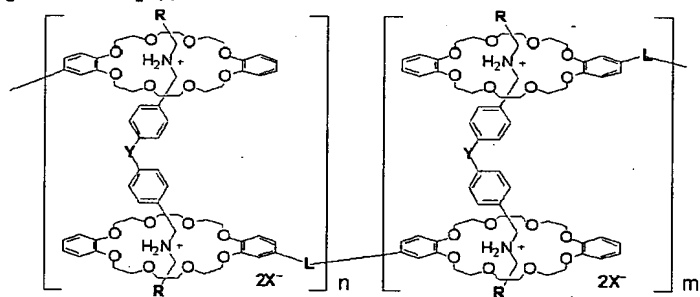
## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

Rotaxane complex characterized by what is expressed with the following general formula (I).

[Formula 1] (I)



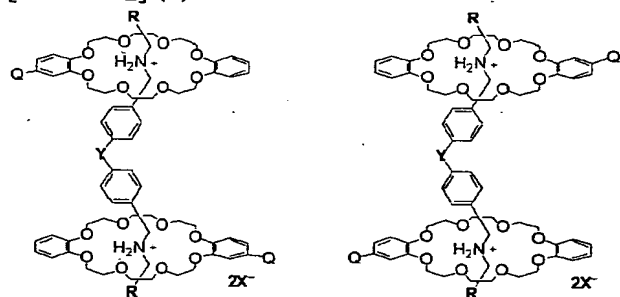
(R expresses a hydrocarbon group among a formula, Y expresses a divalent organic radical, L expresses a divalent organic radical, and X expresses the anion atom of arbitration.)

However, said R is having larger structure than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether, and is the structure of the magnitude which can prevent escaping from crown ether. m and n express the number of arbitration.

[Claim 2]

The manufacture approach of the rotaxane complex according to claim 1 characterized by making two kinds of rotaxane compounds shown by the following general formula (II) react, and obtaining said rotaxane complex.

[Formula 2] (II)



(R expresses a hydrocarbon group among a formula, Y expresses a divalent organic radical, Q expresses a reactant substituent, and X expresses the anion atom of arbitration.)

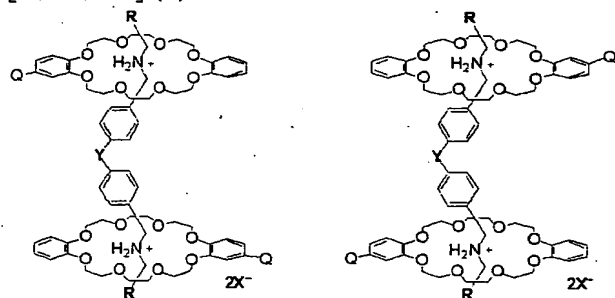
However, R is having bigger structure than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether, and is the structure which can prevent escaping from crown ether.

[Claim 3]

The manufacture approach of the rotaxane complex according to claim 1 characterized by making two kinds of rotaxane compounds shown by the following general formula (II) react with the bifunctional

reagent expressed with the following general formula (III), and obtaining said poly rotaxane.

[Formula 3] (II)



(R expresses a hydrocarbon group among a formula, Y expresses a divalent organic radical, Q expresses a reactant substituent, and X expresses the anion atom of arbitration.)

However, R is having bigger structure than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether, and is the structure which can prevent escaping from crown ether.

[Formula 4] (III)



(P expresses a reactant substituent among a formula.) However, P is a radical which said Q and reaction are performed and generates a carbonyl group, an amide group, an alkoxy group, a carboxy group, a sulfide radical, an urea radical, etc., and is a hydroxyl group, the amino group, a halogen radical, an isocyanate radical, a carboxyl group, a formyl group, a thiol group, and a vinyl group. Moreover, the inside A of a formula expresses a substituent and is an alkylene group, a ether group, a dialkylene ether group, a thioether radical, a dialkylene ether group, a phenylene group, an amino biphenylene radical, a diphenylene ether group, and a diphenylene sulfide radical. A is not necessarily required and P may couple it directly. A is Q and a radical which does not react.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs]

This invention relates to rotaxane complex and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In recent years, the rotaxane which is the structure which the specific straight chain-like compound penetrated into the annular part of many ring compounds attracts attention.

This compound has structure to which a ring compound can be moved along with the straight chain-like compound by making into a hydrophilic property and a hydrophobic condition the straight chain-like compound which penetrated the cavernous part of a ring compound, and embellishing both ends by the bulky substituent. This compound can be made to discover a molecule piston function thru/or a sensor function by moving a ring compound.

this invention persons did invention about this new rotaxane structure paying attention to such an operation (Japanese-Patent-Application-No. 11-176952 "it is that manufacture approach to compound [ which includes rotaxane structure in a principal chain ] and its intermediate-product, and list" Asakawa Masumi, Eiden Murphy, David ray Rey, Toshimi Shimizu and application-for-patent 2001-337377 "its monomer for Pori [3] rotaxane manufacture, and manufacture approach" Masumi Asakawa, Megumi Akiyama, Mayumi Hiramoto, Toshimi etc. Shimizu, etc.).

In this new structure, if many ring compounds can be incorporated as much as possible, as compared with the conventional rotaxane, many ring compounds can be made to exist and it will be thought that a surrounding situation and its change can be grasped more clearly. In order to make many ring compounds exist, it is thought that the complex which connected as many rotaxane compounds as possible, or the complex obtained by continuation-izing is effective. By the structure arranged regularly, if such the structure is obtained, since a ring compound can move within the limits of specification, if the structure is expressed intelligibly, the occasional structure [ like ] of an abacus can be compounded and it will be thought [ the structure used as the ring of a cyclic molecule, and the shaft which penetrates the annular part, and ] that said molecule piston function and a sensor function are demonstrated much more effectively.

Generally, since the complex known from the former is having structure with the simple monomer which is a structural unit, oligomer, the telomer, or the means usual in polymer-izing has been adopted. The principal chain structure compound-ized by these means is different with the class and reaction format of a monomer. For example, at the monomer which has a double bond or a triple bond, compound-izing has been performed by the condensation polymerization reaction by the monomer of structure which radical reaction is used, and has single bond, and has a reactant radical at the end.

However, it is thought that rotaxane is not structure's being complicated and being able to use the conventional compound-ized means simply as compared with the aforementioned monomer known from the former. The annular part which constitutes rotaxane is a compound which has the big spacial configuration of \*\*, and I hear that it is not known whether the result satisfied sure enough even if it applies the same means as the aforementioned monomer about such the structure is obtained, and it has it.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

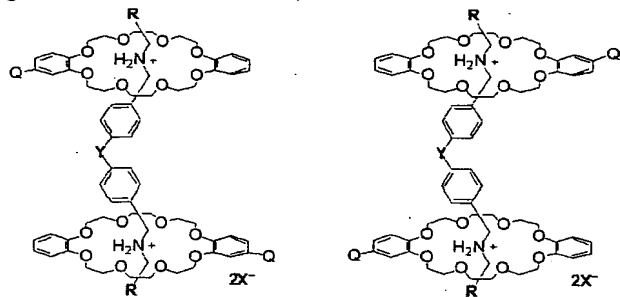
The technical problem of this invention is offering new rotaxane complex and its manufacture approach.

[0004]

[Means for Solving the Problem]

this invention persons are general formulas as a result of repeating research wholeheartedly, in order to develop rotaxane complex or a macromolecule object.

[Formula 5] (II)

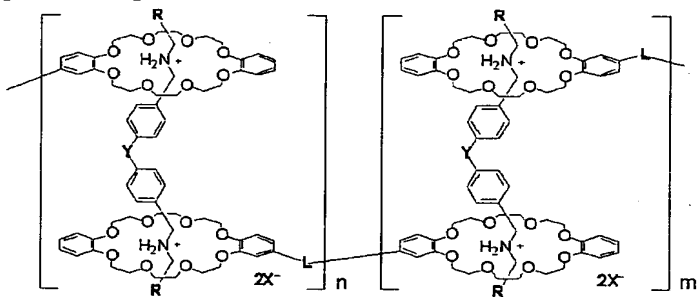


(R expresses among a formula the hydrocarbon group chosen from aliphatic hydrocarbon and aromatic hydrocarbon, Y expresses a substituent, Q expresses a reactant substituent, and X expresses the anion atom of arbitration.)

However, R is having bigger structure than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether, and is the structure which can prevent escaping from crown ether.

By coming out, and making two kinds of rotaxane compounds expressed react, or making two kinds of rotaxanes react with a bifunctional reagent, it can compound-ize, finds out that the rotaxane complex expressed with the new following general formula (I) can be manufactured, and came to complete this invention based on this knowledge.

[Formula 6] (I)



(R expresses a hydrocarbon group among a formula, Y expresses a divalent organic radical, L expresses a divalent organic radical, and X expresses the anion atom of arbitration.)

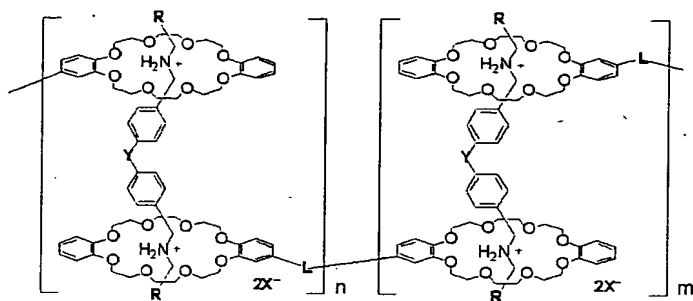
However, said R is having larger structure than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether, and is the structure of the magnitude which can prevent escaping from crown ether. m and n express the number of arbitration.

[0005]

That is, according to this invention, the following invention is offered.

(1) The following general formula (I)

[Formula 7] (I)

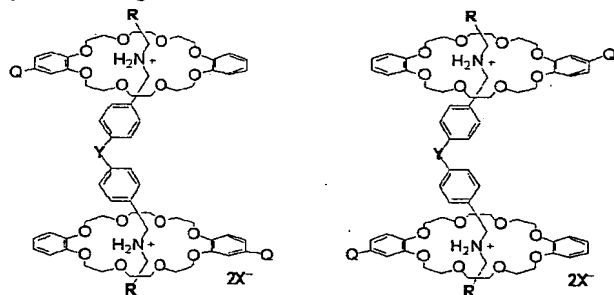


(R expresses a hydrocarbon group among a formula, Y expresses a substituent, L expresses a substituent, and X expresses the anion atom of arbitration.) However, said R is having larger structure than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether, and is the structure of the magnitude which can prevent escaping from crown ether. This complex consists of two kinds of isomer mixture, and m and n express the number of arbitration.

Rotaxane complex which comes out and is characterized by what is expressed.

(2) The manufacture approach of the rotaxane complex shown by said general formula (I) characterized by making the rotaxane compound shown by the following general formula (II) react.

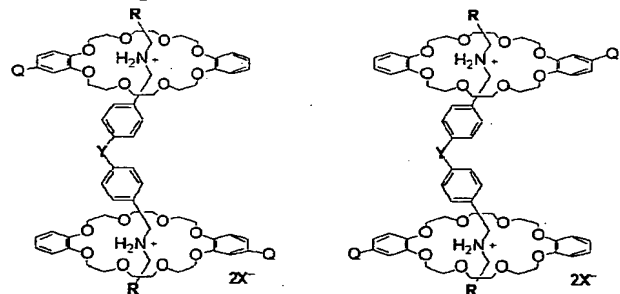
[Formula 8] (II)



(R expresses among a formula the hydrocarbon group chosen from aliphatic hydrocarbon and aromatic hydrocarbon, Y expresses a substituent, Q expresses a reactant substituent, and X expresses the anion atom of arbitration.) However, R is having bigger structure than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether, and is the structure which can prevent escaping from crown ether.

(3) The manufacture approach of the rotaxane complex shown by said general formula (I) characterized by making two kinds of rotaxane compounds shown by the following general formula (II) react with the bifunctional reagent expressed with the following general formula (III).

[Formula 9] (II)



(R expresses a hydrocarbon group among a formula, Y expresses a divalent organic radical, Q expresses a reactant substituent, and X expresses the anion atom of arbitration.)

However, R is having bigger structure than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether, and is the structure which can prevent escaping from crown ether.

[Formula 10] (III)





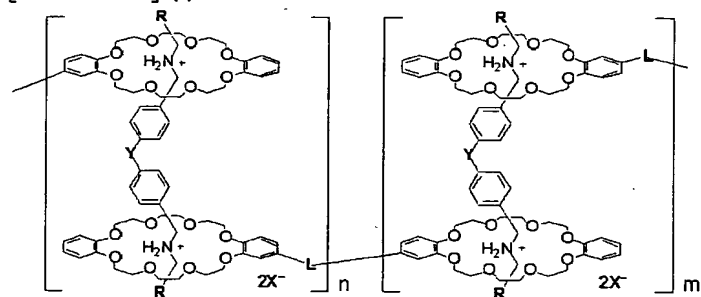
(P expresses a reactant substituent among a formula.) However, P is a radical which said Q and reaction are performed and generates a carbonyl group, an amide group, an alkoxy group, a carboxy group, a sulfide radical, an urea radical, etc., and is a hydroxyl group, the amino group, a halogen radical, an isocyanate radical, a carboxyl group, a formyl group, a thiol group, and a vinyl group. Moreover, the inside A of a formula expresses a substituent and is an alkylene group, a ether group, a dialkylene ether group, a thioether radical, a dialkylene ether group, a phenylene group, an amino biphenylene radical, a diphenylene ether group, and a diphenylene sulfide radical. A is not necessarily required and P may couple it directly. A is Q and a radical which does not react.

[0006]

[The gestalt of invention implementation]

The rotaxane complex obtained by this invention has the chemical structure expressed with the following general formula (I).

[Formula 11] (I)



R is a hydrocarbon group among said formula.

A hydrocarbon group expresses the hydrocarbon group chosen from aliphatic hydrocarbon, alicyclic hydrocarbon, and aromatic hydrocarbon.

It does not interfere, even if it is the alkyl group of carbon numbers 4-20, and it is a straight chain-like as aliphatic hydrocarbon, and it is a letter of branching. Even if the part or all the hydrogen atoms of an alkyl group are permuted by the halogen atom etc., they do not interfere. A halogen atom is an atom chosen from chlorine, a fluorine, iodine, and a bromine. This aliphatic hydrocarbon radical needs to be the substituent of larger structure than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether.

As aromatic hydrocarbon, the hydrocarbon group chosen from a monocycle type hydrocarbon, polycyclic aromatic hydrocarbon, and a condensed ring aromatic compound hydrocarbon can be mentioned. It is required to be the substituent of the larger structure same with the case of said aliphatic hydrocarbon radical than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether. As aromatic hydrocarbon, you may be the thing permuted by the alkyl group, or the thing which is not permuted. Specifically A phenyl group, a phenolic group, 4-t-butyl benzyl, Others [ radical / 3, 5-dimethylbenzyl radical, a triphenylmethyl radical, and / anthracene ], The phenyl group permuted by alkyl group, the phenyl group by which the dialkyl radical permutation is carried out, A triphenylmethyl radical, a triphenyl ethyl group, a triphenyl propyl group, It does not interfere, even if a triphenyl radical, a biphenyl radical, a diphenyl methyl group, a diphenyl ethyl group, a diphenyl propyl group, diphenyl butyl, a naphthalene radical, anthracene radicals, and these radicals are permuted by the alkyl group or the dialkyl radical.

As alicyclic hydrocarbon, these radicals are also the same with the case of said aliphatic hydrocarbon, the role which prevents that the part of crown ether separates is played, and that by which a part of hydrogen is permuted by the alkyl group does not interfere, either. It is required for alicyclic hydrocarbon to be also the substituent of larger structure than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether. It is cyclo butyl, a cyclopentylic group, a cyclohexyl radical, a cycloheptyl radical, and a cyclo octyl radical, and, specifically, these radicals may be permuted by the alkyl group.

It is the radical (it combines with Q of other rotaxane compounds, and is formed, or through bifunctional reagent P-A-P described later, the reactant radical Q of a rotaxane compound combines with Q of other

rotaxane compounds, and is formed) which combines two kinds of rotaxanes, and L expressed the divalent organic radical, has played the role of the joint radical of two aromatic series rings, and is a stable radical chemically. Specifically as a substituent A, they are an alkylene group, a ether group, a dialkylene ether group, a thioether radical, a dialkylene thioether radical, a phenylene group, an amino biphenylene radical, a diphenylene ether group, and a diphenylene sulfide radical. Among these radicals, the ester group, the amide group, the urea radical, and NR radical (R expresses an alkyl group or a phenyl group.) may be included. L is formed by making the substituent Q of the rotaxane compound expressed with two kinds of general formulas (II) which are source materials react. Q of two rotaxane compounds may be made to react at this reaction through the case where said reactant substituents (Q) are made to react, and a bifunctional reagent (for the substituent of reactivity [ P-A-P:P ] and A to be joint radicals.). An alkylene group, a ether group, a dialkylene ether group, a thioether radical, A dialkylene thioether radical, a phenylene group, an amino biphenylene radical, A diphenylene ether group and a diphenylene sulfide radical exist (equivalent to the part of said A), and an ester group, an amide group, a ether group, an urea radical, a sulfide radical, a disulfide radical, etc. exist in the both ends to both ends (Q and said P react and generate.). It may be combined by a case and an ester group, the ether group, the disulfide radical, the alkyl group, and the vinyl group (radical by which Q and Q react and are generated).

X expresses an anion and expresses the anion atom of the arbitration which consists of parts of a sodium perchlorate, hexa fluorophosphoric acid ammonium, or trifluoroacetic acid.

To a nonpolar organic solvent, it is for making it dissolve a rotaxane compound, and, specifically, radicals, such as perchloric acid ion, hexa fluorophosphoric acid ion, and trifluoroacetic acid ion, can be mentioned. n and m are values which become settled with the complex formed when two kinds of rotaxanes react. That is, it is the value which becomes settled by the result to which two kinds of rotaxanes react. For example, in calling it n and m= 1, one kind of rotaxane 1 molecule and one kind of rotaxane 1 molecule mean reacting and generating.

[0007]

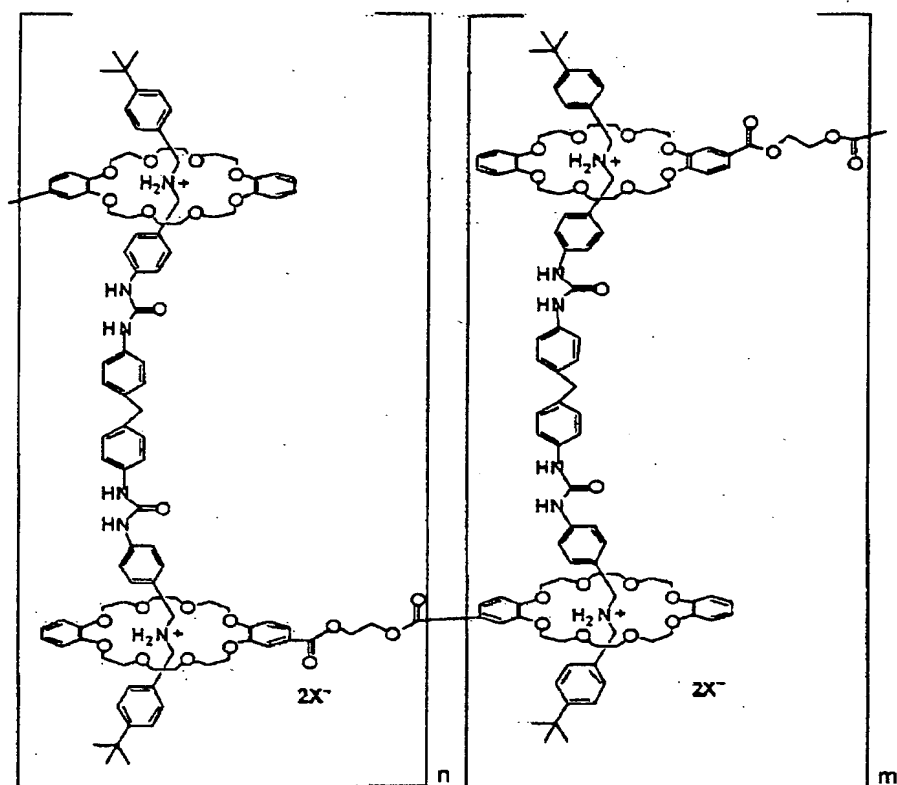
The structure of this whole poly rotaxane is having the spacial configuration of a configuration [ like the ball (equivalent to a cyclic molecule) of an abacus, and a shaft (equivalent to a cylindrical molecule) ] whose cyclic molecule and cylindrical molecule are, and the combination of this compound is mechanically connected through covalent bond, and is a compound useful as a macromolecule elastomer. The combination of this compound itself is combined by the radical combined by the reaction through covalent bond, and many annular parts exist. If surrounding specific conditions change, since an annular part will change according to it, in the response, change will produce it. It has the work as a functional molecule. As a low-temperature elastomer, a high elasticity rubber ingredient, etc., it can use as organic system polymeric materials.

[0008]

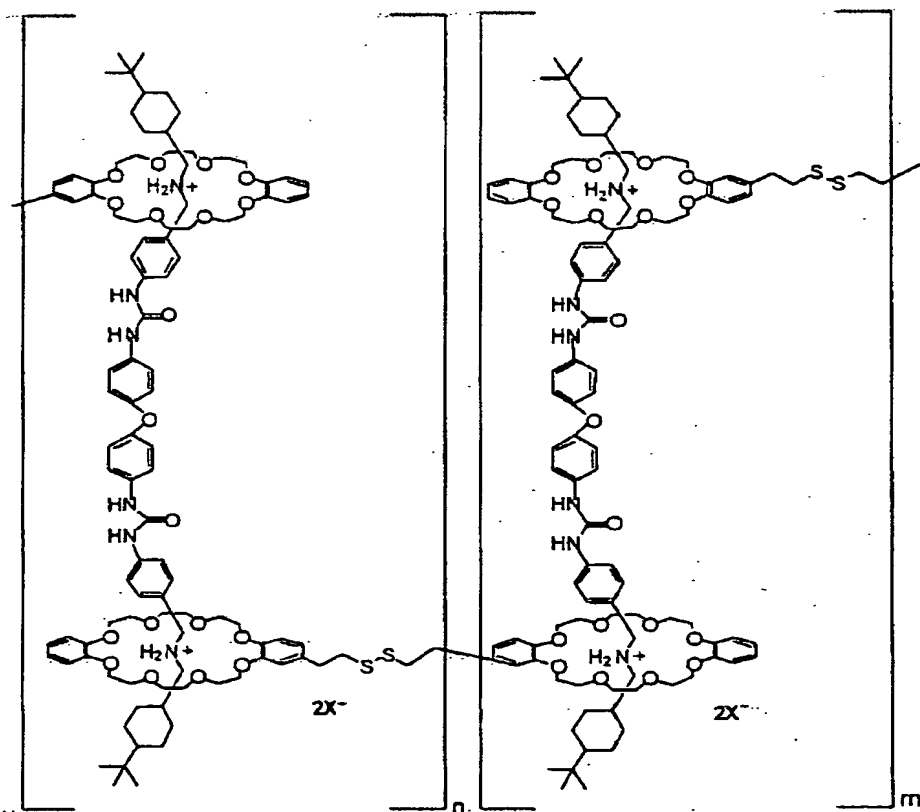
The compound of the following structure expressions can be mentioned as a compound of said general formula (I).

Furthermore, the compound expressed with a general formula (I) is explained concretely.

[Formula 12]



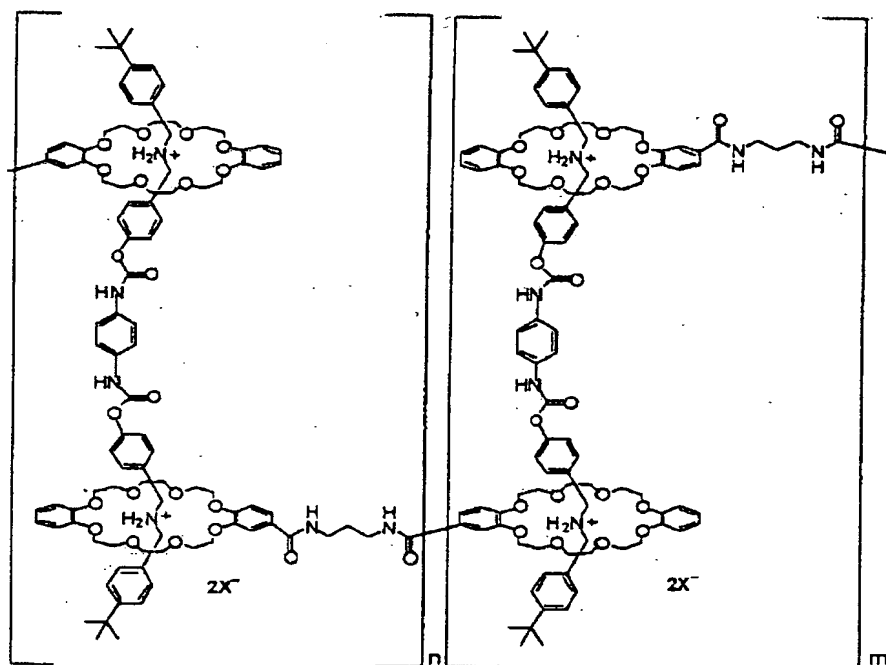
[Formula 13]



The figure shows two chemical structures of poly(2-vinylpyridine) (P2VP) grafted copolymers. The left structure shows a P2VP backbone with a pendant poly(2-vinylpyridine) chain. The right structure shows a P2VP backbone with a pendant poly(2-vinylpyridine) chain. Both structures are labeled with  $2X^-$  and  $2X^+$  to indicate the presence of counterions.

Chemical structures (a) and (b) illustrate the coordination of a macrocyclic ligand to a metal ion ( $M^{2+}$ ). The ligand features a central  $H_2N^+$  group coordinated to the metal ion. The ligand is substituted with phenyl groups and a long alkyl chain. The complex is shown with a counterion  $2X^-$ .

7/14



[0009]

The manufacture approach of said rotaxane complex is manufactured according to the following processes.

- (1) Make a dibenzo-24-crown-8-ether derivative (the following general formula (IV)) and the 2nd class ammonium salt derivative (the following general formula (V)) react, and manufacture rotaxane (the following general formula (VI)).
- (2) Make rotaxane (the following general formula (VI)) react, and it is a rotaxane compound (a general formula (II) is manufactured.).
- (3) Make a rotaxane compound (general formula (II)) react, and manufacture the rotaxane complex (general formula (I)) made into the purpose.

Furthermore, the process of (1) to (3) is explained to a detail below.

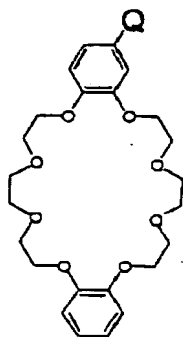
[0010]

- (1) The process which a dibenzo-24-crown-8-ether derivative (the following general formula (IV)) and the 2nd class ammonium salt derivative (the following general formula (V)) are made to react, and manufactures rotaxane (the following general formula (VI))

The dibenzo-24-crown-8-ether derivative (the following general formula (IV)) of reaction starting material is the well-known matter. This matter is obtained by making 1 compounded from benzene -1 and 2-diols, 3 with a 2-phenylene bis(oxyethylene oxy-ETEREN oxyethylene) JITOSHI rate and Substituent Q, and 4-dihydroxybenzene derivative react at an elevated temperature under cesium carbonate existence.

(David J. Williams, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 37, 1294-1297 (1998))

[Formula 17] (IV)

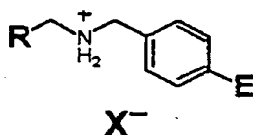


Q expresses a reactant substituent among a formula.

Q expresses the alkyl group by which reactant radicals, such as an OH radical, a COOH radical, two NH(s), a CHO radical, a sulfhydryl group, an ester group, a vinyl group, and a halogen atom, are permuted by the hydrogen atom of a direct aromatic compound, or the end is permuted by the aforementioned reactant radical.

Another source material is the 2nd class ammonium salt derivative (the following general formula (V)), and is well-known matter. This matter is obtained by adding an acid to the secondary amine obtained by the aldehyde, the dehydration condensation reaction of an amine, and reduction following it. (David J. Williams, et al., Chem. Eur. J., 6, 2274-2287 (2002))

[Formula 18] (V)



R expresses a hydrocarbon group among a formula and E expresses a reactant substituent.

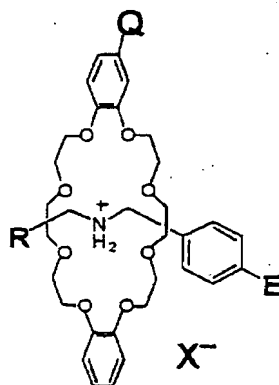
R is the same as the substituent R of the chemical structure expressed with said general formula (I). A hydrocarbon group expresses the hydrocarbon group chosen from aliphatic hydrocarbon, alicyclic hydrocarbon, and aromatic hydrocarbon. R is larger structure than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether, and is the structure which can prevent that crown ether falls out. E expresses the alkyl group by which reactant radicals, such as an OH radical, a COOH radical, two NH(s), a CHO radical, a sulfhydryl group, a vinyl group, and a halogen atom, are permuted by the hydrogen atom of a direct aromatic compound, or the end is permuted by the aforementioned reactant radical. the reactant radical E of the others [ radical / this / reactant ] in the following process — or a bifunctional reagent (the substituent of reactivity [ P-A-P:P ] and A are joint radicals.) Specifically as a joint radical; they are an alkylene group, an ether group, a dialkylene ether group, a thioether radical, a dialkylene ether group, a phenylene group, an amino biphenylene radical, a diphenylene ether group, a diphenylene sulfide radical, etc. Among these radicals, the ester group, the amide group, the urea radical, and NR radical (R expresses an alkyl group or a phenyl group.) may be included. Moreover, P below direct may join together through this A. P is the structure which said Substituent E and reaction are performed and generates a carbonyl group, an amide group, an alkoxy group, a carboxy group, a sulfide radical, an urea radical, etc., and hydroxyl-group, amino-group, halogen radical, isocyanate radical, carboxyl group, formyl group, vinyl group, and thiol group \*\* is mentioned. It is the radical which reacts.

The radical Y of the rotaxane compound shown by the general formula (II) is formed as a result of the reaction of the reagent [ E, E or E, and the bifunctional reagent (P-A-P) ] which are a reactant radical. An alkylene group, an ether group, a dialkylene ether group, a thioether radical, A dialkylene thioether radical, a phenylene group, an amino biphenylene radical, A diphenylene ether group and a diphenylene sulfide radical exist (equivalent to the part of said A); and an ester group, an amide group, a ether group, an urea radical, a sulfide radical, a disulfide radical, etc. exist in the both ends to both ends (Q and said P react and generate.). It may be combined by a case and an ester group, the ether group, the disulfide radical, the alkyl group, and the vinyl group (radical by which Q and Q react and are generated).

X expresses the anion atom of arbitration. Said E has acidity lower than the 2nd class ammonium permuted next to R, and in case it is rotaxane formation, it is required to be the substituent which does not bar the interaction between crown ether and the 2nd class ammonium salt.

The 2nd class ammonium salt derivative shown by the dibenzo-24-crown-8-ether derivative shown by said general formula (III) and said general formula (IV) can be made to be able to react with the reaction temperature in a nonpolar solvent of 10–60 degrees C, and rotaxane (the following general formula (V)) can be obtained. Dichloromethane and chloroform are used as a concrete solvent.

[Formula 19] (VI)



Q expresses said reactant substituent among a formula, R expresses said hydrocarbon group, and E expresses said reactant substituent,

X expresses the anion atom of said arbitration.

However, it is the structure which can prevent that R is having bigger structure than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether, and escapes from crown ether, and E is a substituent with acidity lower than the 2nd class ammonium permuted next to R.

[0011]

(2) The process which rotaxane (said general formula (VI)) is made to react, and manufactures a rotaxane compound (the following general formula (II))

Said rotaxane (said general formula (VI)) is made to react, and the following rotaxane compound (general formula (II)) is manufactured.

In case a rotaxane compound (general formula (II)) is manufactured, a rotaxane compound is combined when the reactant radical E reacts.

As mentioned above, E expresses the alkyl group which reactant radicals, such as an OH radical, a COOH radical, two NH(s), a CHO radical, a sulfhydryl group, a vinyl group, and a halogen atom, are permuted by the hydrogen atom of a direct aromatic compound, or is permuted by the end by the aforementioned reactant radical.

the radical E of the reactivity [ radical / this / reactant ] of other rotaxanes — or E of two rotaxanes and a bifunctional reagent (the substituent of reactivity [ P–A–P:P ] and A are substituents.) Specifically as a substituent, they are an alkylene group, an ether group, a dialkylene ether group, a thioether radical, a dialkylene ether group, a phenylene group, an amino biphenylene radical, a diphenylene ether group, a diphenylene sulfide radical, etc. Among these radicals, the ester group, the amide group, the urea radical, and NR radical (R expresses an alkyl group or a phenyl group.) may be included. Moreover, P below direct may join together through this A. P is the structure which said Substituent E and reaction are performed and generates a carbonyl group, an amide group, an alkoxy group, a carboxy group, a sulfide radical, an urea radical, etc., and hydroxyl-group, amino-group, halogen radical, isocyanate radical, carboxyl group, formyl group, vinyl group, and thiol group \*\* is mentioned. It is made to react.

The radical Y of the rotaxane compound shown by the general formula (II) is formed as a result of the reaction of P–A–P [ E, E or E, and P–A–P ] which are a reactant radical.

A reaction is performed with the reaction temperature of 10–60 degrees C under solvent existence, and a column chromatography performs separation of a product. NMR and a mass spectrum perform the check of the obtained product. Although dichloromethane and chloroform are specifically mentioned to a solvent using a nonpolar solvent, it is not limited at all by these.

[0012]

(3) The process which manufactures the rotaxane complex (general formula (I)) which said rotaxane compound (general formula (II)) is made to react, and is made into the purpose

There are the following two approaches in this reaction.

(b) Make rotaxane compounds (general formula II) react.

(b) Make the bifunctional reaction reagent shown by the rotaxane compound (general formula II) and the following general formula (VI) react.

[0013]

(b) The approach to which rotaxane compounds (general formula II) are made to react

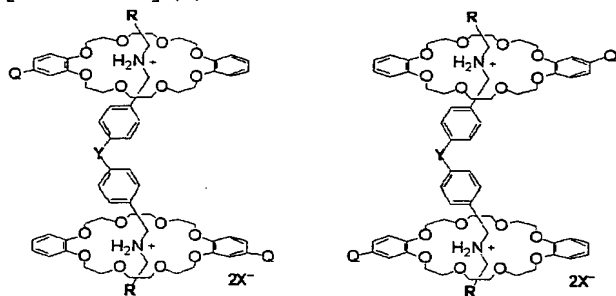
The direct reaction of the rotaxane compound (general formula II) dyad [ following ] is carried out, and rotaxane complex (general formula I) is manufactured.

A reaction is made to react to the bottom of existence of a solvent at about 80 degrees C from reaction temperature 20. Although dichloromethane, chloroform, and an acetonitrile are mentioned to a solvent, it is not limited at all by these.

When reactant substituent Q carries out a direct reaction by this reaction, the rotaxane complex connected mechanically can be obtained.

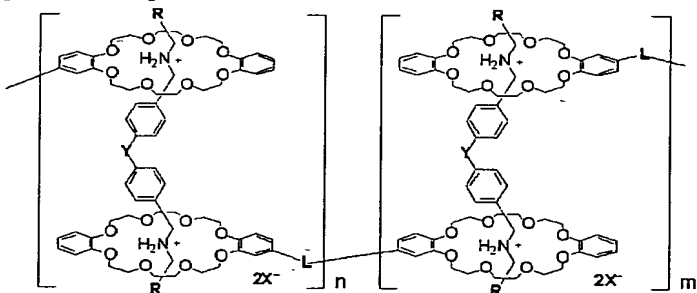
NMR and a mass spectrum perform the check of the obtained product.

[Formula 20] (II)



(R expresses among a formula the hydrocarbon group chosen from aliphatic hydrocarbon and aromatic hydrocarbon, Y expresses a substituent, Q expresses a reactant substituent, and X expresses the anion atom of arbitration.) However, R is having bigger structure than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether, and is the structure which can prevent escaping from crown ether.

[Formula 21] (I)



(R expresses a hydrocarbon group among a formula, Y expresses a substituent, L expresses a substituent, and X expresses the anion atom of arbitration.) However, said R is having larger structure than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether, and is the structure of the magnitude which can prevent escaping from crown ether. This complex consists of two kinds of isomer mixture, and m and n express the number of arbitration.

[0014]

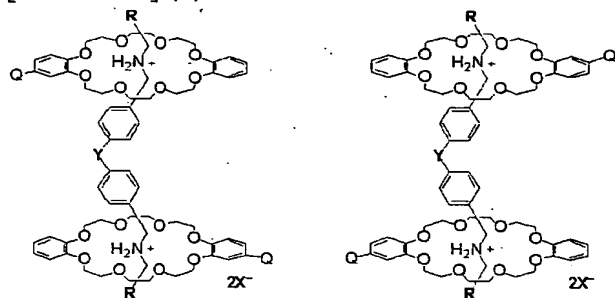
(b) The approach to which the bifunctional reaction reagent shown by the rotaxane compound (general formula II) and the following general formula (III) is made to react

The substituent Q of the rotaxane compound shown by the following general formula (II) can be made to be able to react using the bifunctional reaction reagent shown by the following general formula (VI), and



the rotaxane complex shown by the following general formula (I) can be obtained.

[Formula 22] (II)



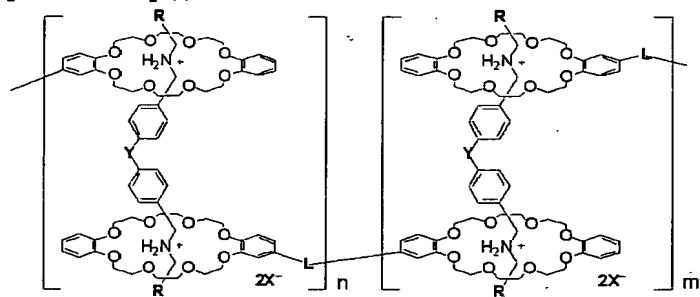
(R expresses among a formula the hydrocarbon group chosen from aliphatic hydrocarbon and aromatic hydrocarbon, Y expresses a substituent, Q expresses a reactant substituent, and X expresses the anion atom of arbitration.) However, R is having bigger structure than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether, and is the structure which can prevent escaping from crown ether.

[Formula 23] (III)



(The inside P of a formula expresses a reactant substituent.) However, P is a radical which said Q and reaction are performed and generates a carbonyl group, an amide group, an alkoxy group, a carboxy group, a sulfide radical, an urea radical, etc., and is a hydroxyl group, the amino group, a halogen radical, an isocyanate radical, a carboxyl group, a formyl group, a thiol group, and a vinyl group. Moreover, the inside A of a formula expresses a substituent and is an alkylene group, a ether group, a dialkylene ether group, a thioether radical, a dialkylene ether group, a phenylene group, an amino biphenylene radical, a diphenylene ether group, and a diphenylene sulfide radical. Among these radicals, the ester group, the amide group, the urea radical, and NR radical (R expresses an alkyl group or a phenyl group.) may be included. Moreover, P below direct may join together through this A. A is the structure to which Above Q and a reaction are not carried out.

[Formula 24] (I)



(R expresses a hydrocarbon group among a formula, Y expresses a substituent, L expresses a substituent, and X expresses the anion atom of arbitration.) However, said R is having larger structure than the bore of the dibenzo-24-crown-8-ether, and is the structure of the magnitude which can prevent escaping from crown ether. This complex consists of two kinds of isomer mixture, and m and n express the number of arbitration.

A reaction is performed from reaction temperature 20 on reduced pressure conditions under about 80 degrees C or a non-solvent to the bottom of existence of a solvent.

Although chloroform, dichloromethane, an acetonitrile, toluene, and a tetrahydrofuran are mentioned to a solvent, it is not limited at all by these.

The reactant substituent Q by this reaction The rotaxane complex connected mechanically can be obtained by reacting through a bifunctional reaction reagent.

NMR and a mass spectrum perform the check of the obtained product.

[0015]

Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

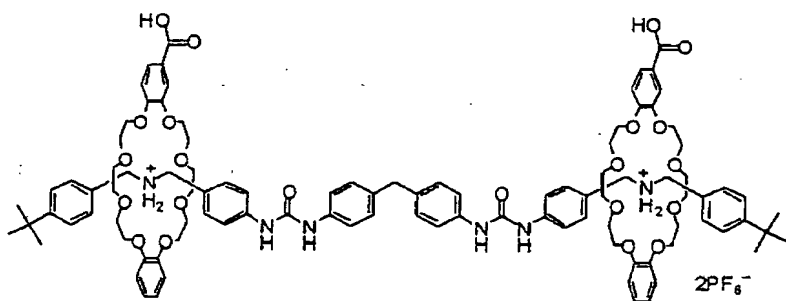
[0016]

#### Example 1

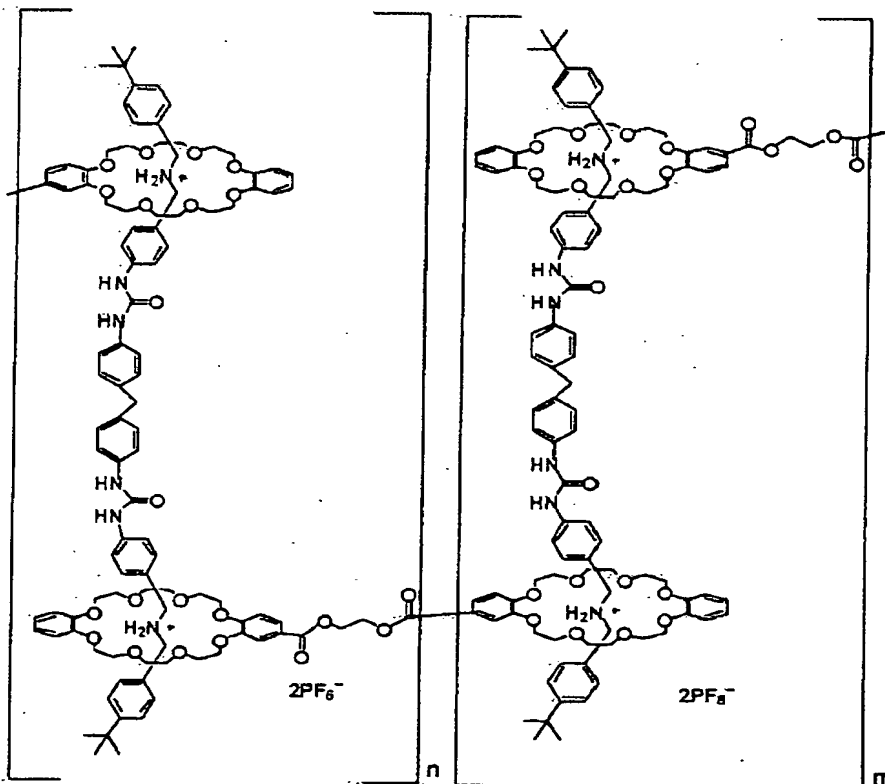
The mixed liquor of oxalyl chloride 0.759microl (0.0087 millimol) and dichloromethane 7.3microl was dropped at the solution made to dissolve triphenylphosphine oxide 2.40mg (0.0086 millimol) in the dichloromethane of 14microl. The liquid which dissolved 6.00mg (structure expression VII) (0.0029 millimol) of rotaxane compounds in the dichloromethane of 200microl was added after generating termination of gas. Furthermore ethylene glycol 0.163microl (0.0029 millimol) and pyridine 1.41microl (0.017 millimol) were added, and it was made to react at 40 degrees C for 4 hours. Dichloromethane was added to reaction mixture, it washed with water, and the solvent was distilled off after desiccation with sulfuric anhydride magnesium.

As a result, it is the following structure expression. (VIII) The rotaxane complex shown was obtained.

[Formula 25] (VII)



[Formula 26] (VIII)

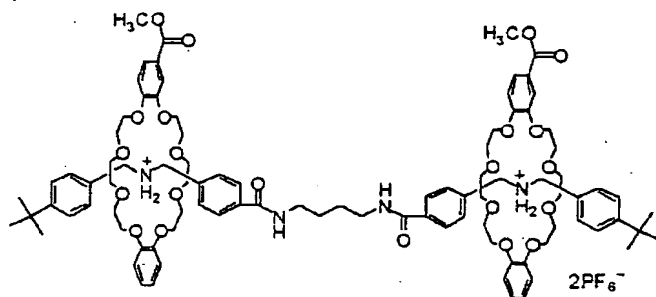


[0017]

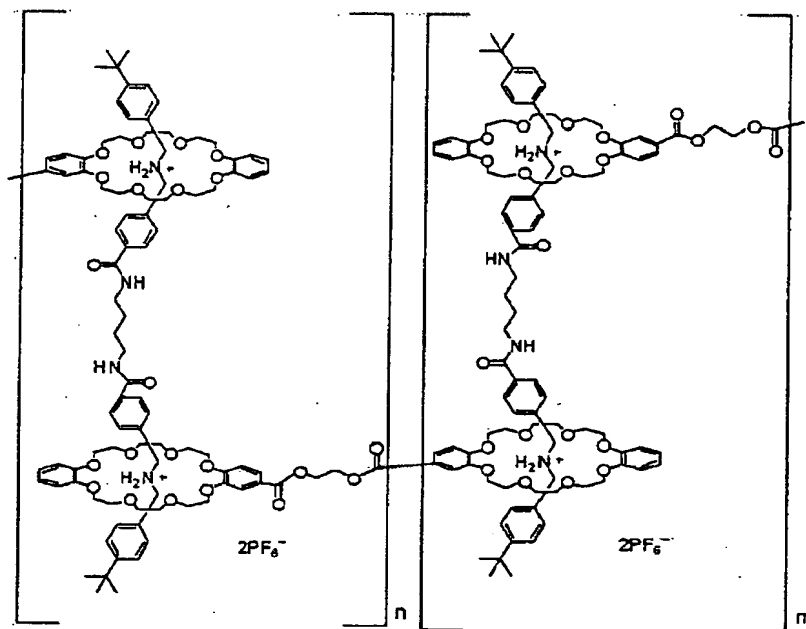
## Example 2

50.0mg (structure expression IX) (0.024 millimol) of rotaxane compounds, ethylene glycol 3.1microl (0.056 millimol), calcium acetate and 1 hydrate (the amount of catalysts), and the antimony trioxide (the amount of catalysts) were put into the reaction flask, and were made to react at 100 degrees C for 3 hours. It decompressed to 3 torrs after that, and the rotaxane complex shown with the following structure expression (X) was obtained by making it react for further 3 hours.

[Formula 27] (IX)



[Formula 28] (X)



[0018]

## [Effect of the Invention]

The new rotaxane complex obtained by this invention can be used in the organic system polymeric-materials field as a low-temperature elastomer, a high elasticity rubber ingredient, etc.

[Translation done.]